

03500.016082



# 3 1/2

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
Takayuki ISHIKAWA, et al. ) Examiner: Unassigned  
Application No.: 10/023,874 ) Group Art Unit: 2861  
Filed: December 21, 2001 )  
For: RECORDED MATTER, METHOD OF ) March 25, 2002  
PRODUCING RECORDED MATTER, )  
METHOD FOR IMPROVING IMAGE )  
FASTNESS, IMAGE FASTNESS- )  
IMPROVING AGENT, IMAGE )  
FASTNESS IMPROVING KIT, )  
DISPENSER, AND APPLICATOR )

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

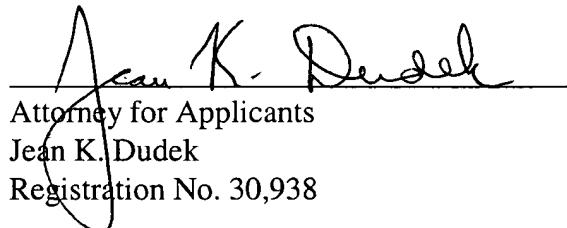
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

2000-401317, filed December 28, 2000.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Jean K. Dudek  
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

JKD/dc

DC\_MAIN 91565 v 1

CPO 16082 US / na



本 国 特 許 厅  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 0 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号

Application Number:

特願 2 0 0 0 - 4 0 1 3 1 7

[ ST.10/C ]:

[ J P 2 0 0 0 - 4 0 1 3 1 7 ]

出 願 人

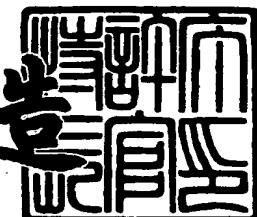
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2 0 0 2 年 1 月 2 5 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 2 - 3 0 0 1 0 2 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 4383050

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41M 7/00

【発明の名称】 記録物、記録物の製造方法、画像堅牢性向上方法、画像堅牢性向上剤、画像堅牢性向上化キット、ディスペンサ及びアプリケーター

【請求項の数】 91

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 石川 貴之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 田鹿 博司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 山本 高夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 村井 啓一

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 輝之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 記録物、記録物の製造方法、画像堅牢性向上方法、画像堅牢性向上剤、画像堅牢性向上化キット、ディスペンサ及びアプリケーター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材により画像が形成されている記録物であって、

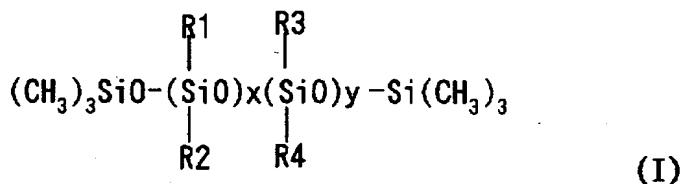
該多孔質層が、該色材を溶解しない、不揮発性の液体によって充填されている空隙を有することを特徴とする記録物。

【請求項 2】 該液体が、シリコーンオイルである請求項 1 に記載の記録物

【請求項 3】 該液体が、変性シリコーンオイルである請求項に 1 記載の記録物。

【請求項 4】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式 (I) に示される構造を有する請求項 3 に記載の記録物。

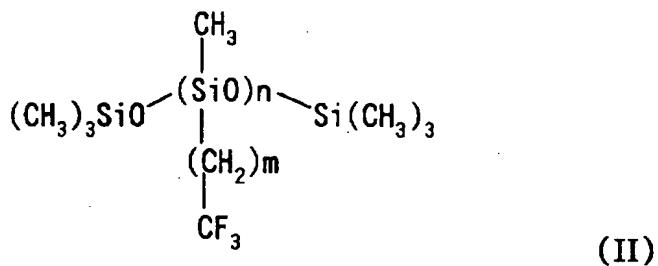
【化 1】



(上記式 (I) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は各々独立に、フェニル基、置換若しくは未置換のアルキル基を示し、また  $x$  及び  $y$  は各々独立して 0 または正の整数であり、 $x$  と  $y$  とが同時に 0 となることはない)。

【請求項 5】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式 (II) に示される構造を有する請求項 3 に記載の記録物。

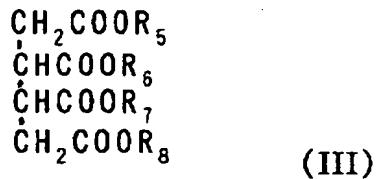
## 【化2】



(上記式 (II) 中、nは(50)~(600)、mは(1)~(20)である)

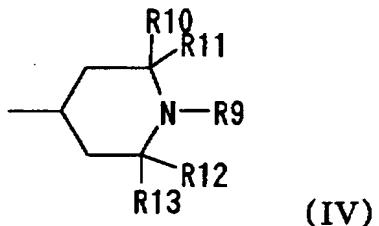
【請求項6】 該液体が、更に下記構造式 (III) で示されるヒンダードアミン化合物を含んでいる請求項2~5のいずれかに記載の記録物。

## 【化3】



[上記式 (III) 中、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、下記式 (IV) で示される基、水素原子または炭素数1~20のアルキル基であり、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>の少なくとも1つは下記式 (IV) で示される基である。]

## 【化4】



(上記式 (IV) 中、R<sup>9</sup>は、Hまたはアルキル基、R<sup>10</sup>~R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す) ]。

【請求項7】 該ヒンダードアミンが、液体である請求項6に記載の記録物

【請求項8】 上記R<sup>7</sup>が炭素数13個のアルキル基である請求項6または7

に記載の記録物。

【請求項9】 該液体が、飽和脂肪酸とアルコールとのエステルである請求項1に記載の記録物。

【請求項10】 該飽和脂肪酸が、炭素数8個～18個の脂肪酸である請求項9に記載の記録物。

【請求項11】 該支持体が、該インク受容層と接する側の面に支持体側多孔質層を備えている請求項1に記載の記録物。

【請求項12】 該微粒子がアルミナからなる請求項1に記載の記録物。

【請求項13】 該支持体側多孔質層が、硫酸バリウムを含んでいる請求項12記載の記録物。

【請求項14】 該微粒子が、酸化ケイ素からなる請求項1に記載の記録物

【請求項15】 支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材により画像が形成される記録物の製造方法であって、

支持体と、該支持体上にインク受容層として設けられた微粒子を含む多孔質層を有する被記録媒体の該多孔質層に色材を付与して、少なくとも該多孔質層の有する微粒子に吸着した色材から形成された画像を得る工程と、

該画像が形成された多孔質層の有する空隙内に該色材を溶解しない不揮発性の液体を充填する工程と

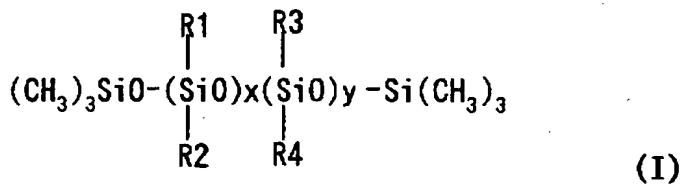
を有することを特徴とする記録物の製造方法。

【請求項16】 該液体が、シリコーンオイルである請求項15に記載の製造方法。

【請求項17】 該液体が、変性シリコーンオイルである請求項に16記載の製造方法。

【請求項18】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式(I)に示される構造を有する請求項17に記載の製造方法。

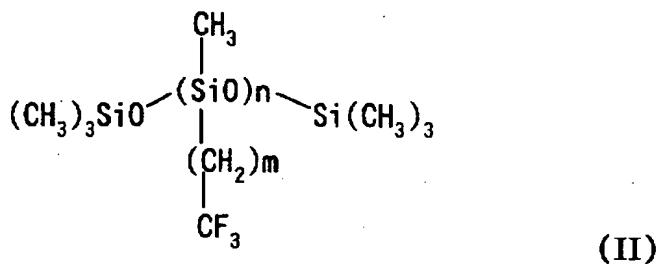
## 【化5】



(上記式 (I) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々独立に、フェニル基、置換若しくは未置換のアルキル基を示し、またx及びyは各々独立して0または正の整数であり、xとyとが同時に0となることはない)。

【請求項19】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式 (II) に示される構造を有する請求項17に記載の製造方法。

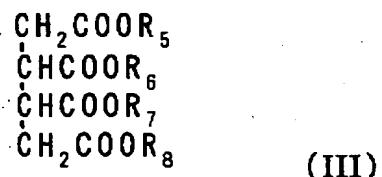
## 【化6】



(上記式 (II) 中、nは(50)～(600)、mは(1)～(20)である)

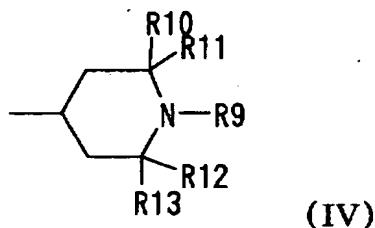
【請求項20】 該液体が、更に下記構造式 (III) で示されるヒンダードアミン化合物を含んでいる請求項16～19のいずれかに記載の製造方法。

## 【化7】



[上記式 (III) 中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、下記式 (IV) で示される基、水素原子または炭素数1～3のアルキル基であり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>の少なくとも1つは下記式 (IV) で示される基である。]

【化8】



(上記式(IV)中、R<sup>9</sup>は、Hまたはアルキル基、R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または炭素数1～20のアルキル基を示す)】。

【請求項21】 該ヒンダードアミンが、液体である請求項20に記載の製造方法。

【請求項22】 上記R<sup>9</sup>が炭素数13個のアルキル基である請求項20または21に記載の製造方法。

【請求項23】 該液体が、飽和脂肪酸とアルコールとのエステルである請求項15に記載の製造方法。

【請求項24】 該飽和脂肪酸が、炭素数8個～18個の脂肪酸である請求項23に記載の製造方法。

【請求項25】 該支持体が、該インク受容層と接する側の面に支持体側多孔質層を備えている請求項15に記載の製造方法。

【請求項26】 該微粒子がアルミナからなる請求項15に記載の記録物。

【請求項27】 該支持体側多孔質層が、硫酸バリウムを含んでいる請求項25記載の製造方法。

【請求項28】 該微粒子が、酸化ケイ素からなる請求項15に記載の製造方法。

【請求項29】 支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着している色材によって画像が形成されている記録物の画像堅牢性向上方法であって、

(i) 該記録物の多孔質層表面に、該色材を溶解しない、不揮発性の液体を供給する工程；及び

(ii) 該工程(i)で得た記録物の、該液体を供給した面をラビングする工

程、

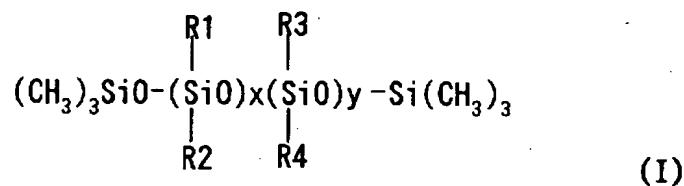
を有することを特徴とする画像の堅牢性向上方法。

【請求項30】 該液体が、シリコーンオイルである請求項29に記載の堅牢性向上方法。

【請求項31】 該液体が、変性シリコーンオイルである請求項に30記載の堅牢性向上方法。

【請求項32】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式(I)に示される構造を有する請求項31に記載の堅牢性向上方法。

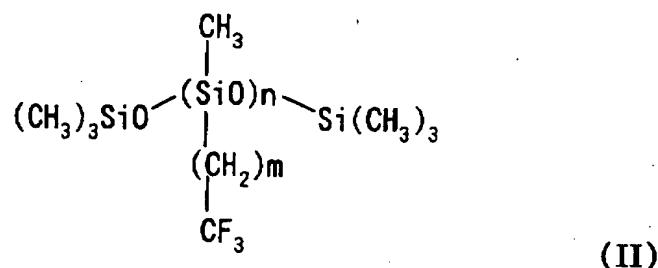
【化9】



(上記式(I)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々独立に、フェニル基、置換若しくは未置換のアルキル基を示し、またx及びyは各々独立して0または正の整数であり、xとyとが同時に0となることはない)。

【請求項33】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式(II)に示される構造を有する請求項31に記載の堅牢性向上方法。

【化10】



(上記式(II)中、nは(50)～(600)、mは(1)～(20)である)

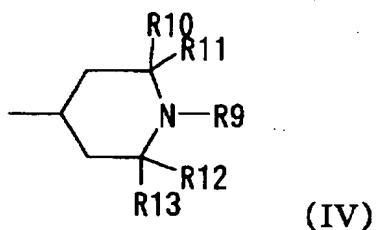
【請求項34】 該液体が、更に下記構造式(III)で示されるヒンダードアミン化合物を含んでいる請求項30～33のいずれかに記載の堅牢性向上方法

## 【化11】



[上記式(III)中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、下記式(IV)で示される基、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>の少なくとも1つは下記式(IV)で示される基である。]

## 【化12】



[上記式(IV)中、R<sup>9</sup>は、Hまたはアルキル基、R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す]。

【請求項35】 該ヒンダードアミンが、液体である請求項34に記載の堅牢性向上方法。

【請求項36】 上記R<sup>9</sup>が炭素数13個のアルキル基である請求項34または35に記載の堅牢性向上方法。

【請求項37】 該液体が、飽和脂肪酸とアルコールとのエステルである請求項29に記載の堅牢性向上方法。

【請求項38】 該飽和脂肪酸が、炭素数8個～18個の脂肪酸である請求項37に記載の堅牢性向上方法。

【請求項39】 該液体が、実質的に有機溶媒を含まない請求項29～38のいずれかに記載の堅牢性向上方法。

【請求項40】 該液体の塗布時における動的粘度が200～400センチストークスである請求項29～43の何れかに記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 1】 該支持体が、該インク受容層と接する側の面に支持体側多孔質層を備えている請求項29に記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 2】 該微粒子がアルミナからなる請求項29に記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 3】 該支持体側多孔質層が、硫酸バリウムを含んでいる請求項4 1記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 4】 該微粒子が、酸化ケイ素からなる請求項29に記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 5】 該ラビングを被記録媒体表面を傷つけない天然あるいは人工繊維形成物で行う請求項29に記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 6】 支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材によって画像が形成されている記録物の画像堅牢性向上方法であって、

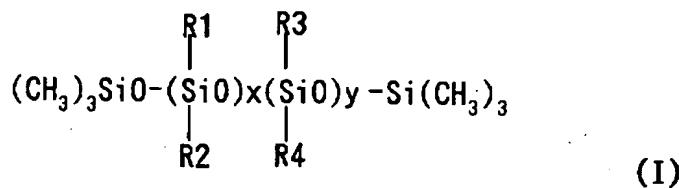
該記録物の多孔質層の有する空隙内に、該色材を溶解しない、不揮発性の液体を充填する工程を有することを特徴とする画像堅牢性の向上方法。

【請求項4 7】 該液体が、シリコーンオイルである請求項4 6に記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 8】 該液体が、変性シリコーンオイルである請求項31に記載の堅牢性向上方法。

【請求項4 9】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式(I)に示される構造を有する請求項4 8に記載の堅牢性向上方法。

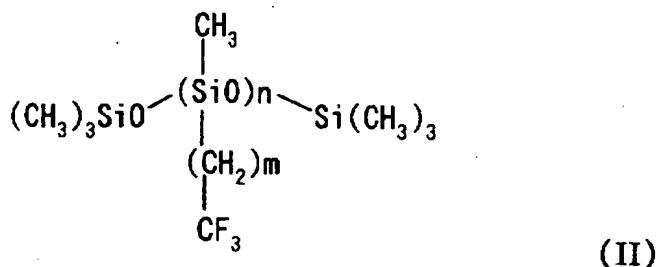
【化13】



(上記式(I)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々独立に、フェニル基、置換若しくは未置換のアルキル基を示し、またx及びyは各々独立して0または正の整数であり、xとyとが同時に0となることはない)。

【請求項50】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式(II)に示される構造を有する請求項48に記載の堅牢性向上方法。

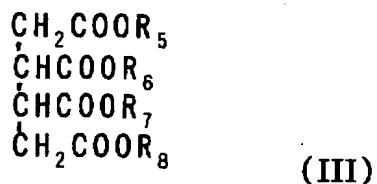
【化14】



(上記式(II)中、nは50~600、mは1~20である)。

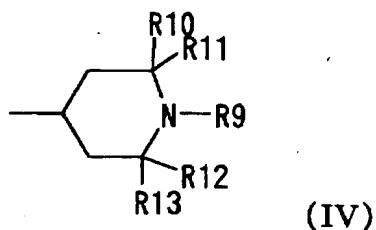
【請求項51】 該液体が、更に下記構造式(III)で示されるヒンダードアミン化合物を含んでいる請求項37~50のいずれかに記載の堅牢性向上方法

【化15】



[上記式(III)中、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、下記式(IV)で示される基、水素原子または炭素数1~20のアルキル基であり、R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>の少なくとも1つは下記式(IV)で示される基である。]

【化16】



(上記式(IV)中、R<sup>9</sup>は、Hまたはアルキル基、R<sup>10</sup>~R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す)。

【請求項52】 該ヒンダードアミンが、液体である請求項51に記載の堅牢性向上方法。

【請求項53】 上記R<sup>9</sup>が炭素数13のアルキル基である請求項51または52に記載の堅牢性向上方法。

【請求項54】 該液体が、飽和脂肪酸とアルコールとのエステルである請求項46に記載の堅牢性向上方法。

【請求項55】 該飽和脂肪酸が、炭素数8個～18個の脂肪酸である請求項54に記載の堅牢性向上方法。

【請求項56】 該支持体が、該インク受容層と接する側の面に支持体側多孔質層を備えている請求項46に記載の堅牢性向上方法。

【請求項57】 該微粒子がアルミナからなる請求項46に記載の堅牢性向上方法。

【請求項58】 該支持体側多孔質層が、硫酸バリウムを含んでいる請求項56に記載の堅牢性向上方法。

【請求項59】 該微粒子が、酸化ケイ素からなる請求項46に記載の製造方法。

【請求項60】 支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材により画像が形成されている記録物の該画像の堅牢性向上剤であって、

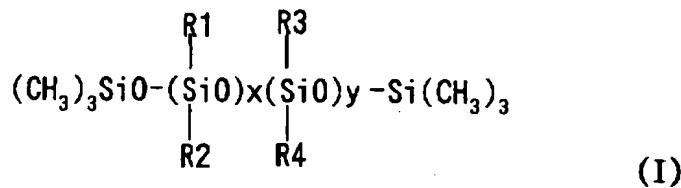
該色材を溶解しない、不揮発性の液体を含んでいることを特徴とする画像堅牢性向上剤。

【請求項61】 該液体が、シリコーンオイルである請求項60に記載の画像堅牢性向上剤。

【請求項62】 該液体が、変性シリコーンオイルである請求項61に記載の画像堅牢性向上剤。

【請求項63】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式(I)に示される構造を有する請求項62に記載の画像堅牢性向上剤。

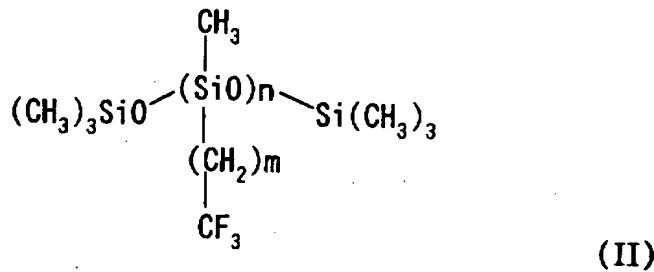
## 【化17】



(上記式 (I) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は各々独立に、フェニル基、置換若しくは未置換のアルキル基を示し、またx及びyは各々独立して0または正の整数であり、xとyとが同時に0となることはない)。

【請求項64】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式 (II) に示される構造を有する請求項62に記載の画像堅牢性向上剤。

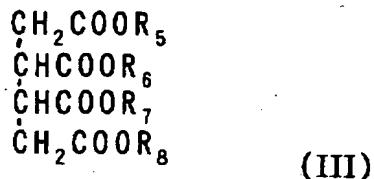
## 【化18】



(上記式 (II) 中、nは50～600、mは1～20である)。

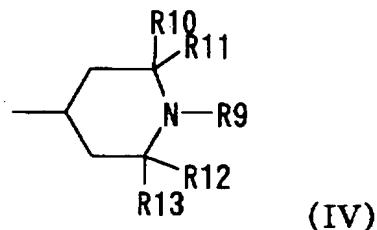
【請求項65】 該液体が、更に下記構造式 (III) で示されるヒンダードアミン化合物を含んでいる請求項61～64のいずれかに記載の画像堅牢性向上剤。

## 【化19】



[上記式 (III) 中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、下記式 (IV) で示される基、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>の少なくとも1つは下記式 (IV) で示される基である。

【化20】



(上記式 (IV) 中、R<sup>9</sup>は、Hまたはアルキル基、R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す) ]。

【請求項66】 該ヒンダードアミンが、液体である請求項65に記載の画像堅牢性向上剤。

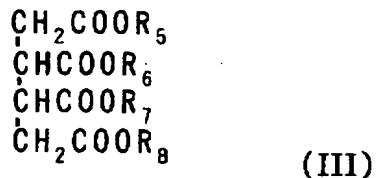
【請求項67】 上記R<sup>9</sup>が炭素数13のアルキル基である請求項65または66に記載の画像堅牢性向上剤。

【請求項68】 該液体が、飽和脂肪酸とアルコールとのエステルである請求項60に記載の画像堅牢性向上剤。

【請求項69】 該飽和脂肪酸が、炭素数8個～18個の脂肪酸である請求項68に記載の画像堅牢性向上剤。

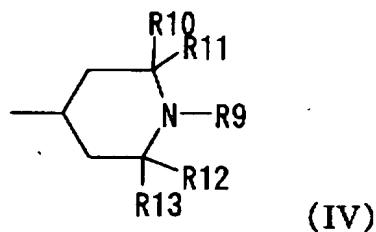
【請求項70】 該液体が、下記構造式(III)で示されるヒンダードアミン化合物である請求項61に記載の画像堅牢性向上剤。

【化21】



[上記式(III)中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、下記式(IV)で示される基、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>の少なくとも1つは下記式(IV)で示される基である。]

## 【化22】



(上記式 (IV) 中、R<sup>9</sup>は、Hまたはアルキル基、R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>は、各々独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す) ]。

【請求項71】 実質的に有機溶媒を含んでいない請求項60～70の何れかに記載の画像堅牢性向上剤。

【請求項72】 25℃における動的粘度が、200～400センチストークスである請求項60～71のいずれかに記載の画像堅牢性向上剤。

【請求項73】 支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材から画像が形成されている記録物の該画像の堅牢性向上化キットであって、

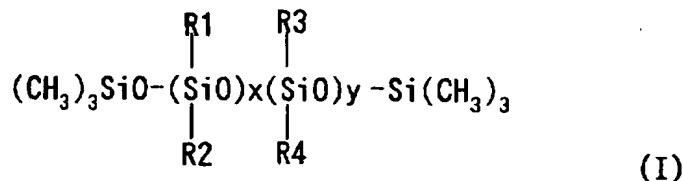
該色材を溶解しない、不揮発性の液体を含んでいる容器と、該液体を該被記録媒体の多孔質層表面に供給したのちに、該表面をラビングする為の部材とを具備していることを特徴とする画像の堅牢性向上化キット。

【請求項74】 該液体が、シリコーンオイルである請求項73に記載のキット。

【請求項75】 該液体が、変性シリコーンオイルである請求項74に記載のキット。

【請求項76】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式(I)に示される構造を有する請求項75に記載のキット。

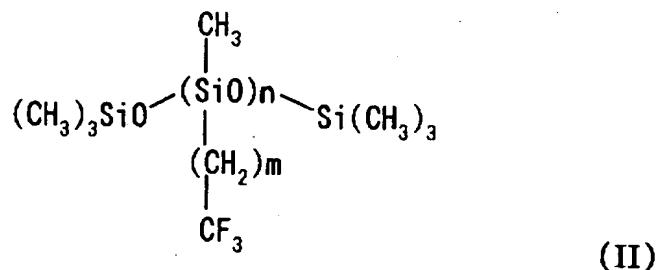
## 【化23】



(上記式 (I) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は各々独立に、フェニル基、置換若しくは未置換のアルキル基を示し、また $x$ 及び $y$ は各々独立して0または正の整数であり、 $x$ と $y$ とが同時に0となることはない)。

【請求項 7 7】 該変性シリコーンオイルが、下記構造式 (II) に示される構造を有する請求項 7 5 に記載のキット。

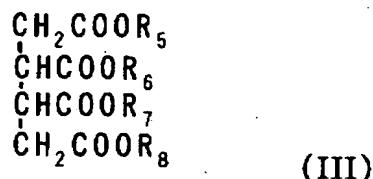
【化 2 4】



(上記式 (II) 中、 $n$ は50～600、 $m$ は1～20である)。

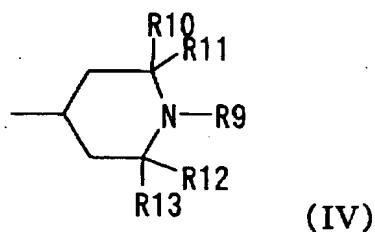
【請求項 7 8】 該液体が、更に下記構造式 (III) で示されるヒンダードアミン化合物を含んでいる請求項 7 4～7 7 のいずれかに記載のキット。

【化 2 5】



[上記式 (III) 中、 $R^5$ ～ $R^8$ はそれぞれ独立して、下記式 (IV) で示される基、水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、 $R^5$ ～ $R^8$ の少なくとも1つは下記式 (IV) で示される基である。]

【化 2 6】



(上記式 (IV) 中、 $R^9$ は、Hまたはアルキル基、 $R^{10}$ ～ $R^{13}$ は、各々独立に、水素

原子または炭素数1～3のアルキル基を示す)]。

【請求項79】 該ヒンダードアミンが、液体である請求項78に記載のキット。

【請求項80】 上記R<sup>9</sup>が炭素数13個のアルキル基である請求項78または79に記載のキット。

【請求項81】 該液体が、飽和脂肪酸とアルコールとのエステルである請求項73に記載のキット。

【請求項82】 該飽和脂肪酸が、炭素数8個～18個の脂肪酸である請求項80に記載のキット。

【請求項83】 請求項60～72のいずれかに記載の画像堅牢性向上化剤を含んでいるディスペンサ。

【請求項84】 請求項60～72のいずれかに記載の画像堅牢性向上化剤を貯蔵する貯蔵部と、該画像堅牢性向上化剤の塗布部材とが一体化され、該貯蔵部内の画像堅牢性向上化剤が塗布部材表面に滲出可能に構成されていることを特徴とする画像堅牢化向上剤のアプリケータ。

【請求項85】 被記録媒体のインク受容層にインクジェット法により色材を付与して形成した画像の堅牢性を向上させる方法であって、

被記録媒体のインク受容層にインクジェット法により色材を付与して画像を形成する工程と、

該画像が形成されたインク受容層に、常温及び常圧で液体状態である親水性溶剤あるいは親水性色材に対し溶解性を有しない物質のみで構成される溶液を有効成分として含む画像堅牢性向上剤を付与し、該画像堅牢性向上剤を該インク受容層中に含浸させる工程と、

を有することを特徴とするインクジェット記録画像の堅牢性の向上方法。

【請求項86】 前記画像が形成され、前記有効成分が含浸したインク受容層に表面に対して拭き取り及び研磨の少なくとも一方を行なう請求項85に記載の向上方法。

【請求項87】 前記画像堅牢性向上剤を前記インク受容層の色材の付与位置に含浸させることを特徴とする請求項85または86に記載の向上方法。

【請求項88】 前記画像堅牢性向上剤が、常温及び常圧で液体状態であるシリコーンオイル類及び脂肪酸エステル類の少なくとも1つのみからなる請求項85～87のいずれかに記載の向上方法。

【請求項89】 前記画像堅牢性向上剤が、常温及び常圧で液体状態であるシリコーンオイル類及び脂肪酸エステル類の少なくとも1種と、酸化防止剤、光安定剤、ラジカル消光剤、紫外線吸収剤、香料、艶出し剤、殺菌剤及び殺虫剤からなる添加剤の少なくとも1種と、を含み、その他の成分を含有しない請求項85～88のいずれかに記載の向上方法。

【請求項90】 前記被記録媒体のインク受容層の主成分が酸化アルミニウム微粒子である請求項85～89のいずれかに記載の向上方法。

【請求項91】 前記被記録媒体のインク受容層の主成分がシリカ微粒子である請求項85～89のいずれかに記載の向上方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持体上に設けたインク受容層にインクジェット法等により形成された画像の堅牢性を向上させる技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録により高品位の印字または画像を得ようとする場合、主にインク組成の改良と、被記録媒体の改良の両面より工夫が行われている。得られる画像はにじみのない、色再現性に優れる等の画質面と、更に形成された高品質の画質を長期間維持する、すなわち太陽光、室内光などによる劣化、さらには空気中の窒素酸化物、硫黄酸化物、硫化水素、塩素、オゾン、アンモニアその他の物質による劣化に対して耐性を有することが求められる。また、画像が物理的な強さを有すること、展示、アルバム保存などによっても擦れ等により画質が損なわれないことが求められる。

【0003】

また、インク等の記録用の液体（記録液）の微小液滴を種々の作動原理により

飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うインクジェット記録方法は、高速低騒音、多色化が容易であり、記録パターンへの融通性が大きく、現像が不要であるなどの特徴があり、プリンタ単体への展開をはじめとして、複写機、ワープロ、ファクシミリ、プロッター等の情報機器における出力部への展開がさらに行われ、急速に普及している。更に、近年、高性能のデジタルカメラ、ビデオカメラ、スキャナー等が安価に提供されつつあり、パソコン用コンピュータの普及と相俟って、これらから得た画像情報の出力にインクジェット記録方法を採用したプリンタが極めて好適に用いられるようになってきている。このような背景において、銀塩系写真や製版方式の多色印刷と比較して遜色のない画像を、手軽にインクジェット記録方式で出力することが求められるようになってきた。

#### 【0004】

一方で、銀塩系写真に匹敵する記録画像の保存性も要求されるようになってきており、記録画像の保存性向上を目的としたインク組成物の改良、被記録媒体の改良が行われている。具体的には、画像の光に対する保存性を改良する方法として、特公平6-30951号公報には特殊なカチオン化合物を含む被記録媒体が、同4-28232号公報には耐光性改良剤としてアミノアルコールを含む被記録媒体が、同4-34512号公報、特開平11-245504号公報には耐光性改良剤として、ヒンダードアミン化合物を含む被記録媒体が開示されている。また、特公平8-13569号公報には、記録画像を室内に保管した時の変色（主に、黒インクが茶色に変色する現象）とオゾンガスによる変色との関係が開示されており、表面の活性を抑えたシリカ系顔料が室内における画像の変色に対して効果的であることが開示されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、例えば、記録画像を室内に展示してあるような場合に起こる褪色現象は、画像全体が赤みを帯びたり、緑みがかかったり、非印字部が黄変したりというように様々である。また、原因となる要因も光のみに限らず、空気中の各種のガスや、温度、湿度の影響等複合した要因が考えられる。そこで、画像の

褪色現象を総合的な要因から解決する方法が求められている。

【0006】

また、銀塩写真に匹敵する画像形成が可能な記録用インク組成物、被記録媒体（以下、フォト用記録要素ともいう）は優れた染料の発色性と被記録媒体の高い透明光沢性を達成するために透明性の高い材料構成を有している。このようなフォト用記録要素において、画像の保存性を改良するために前記のような耐光性改良剤のような添加剤を多量に含有させると記録画像の透明性が低下し画像記録品位の低下を招く場合があるという問題があった。このように、フォト用記録要素に画像堅牢性を付与するには、記録特性とのバランスの面で更に解決すべき課題がある。

【0007】

本発明の目的は、インクジェット記録方式などのインクを被記録媒体に付着させて記録を行う記録方式を用いて形成された記録物に好適に使用でき、画像濃度、色調、解像度等の画像品位を低下させることなしに記録画像の堅牢性を向上させることのできる方法を提供するものである。また、本発明は、水性インクを用いて、多孔質のコート層を備えた被記録媒体に形成した画像の堅牢性を向上させることのできる画像堅牢性向上化剤を提供することにある。

【0008】

また本発明は、画像堅牢性に優れた、記録物を提供することを他の目的とする。

更に本発明は、画像堅牢性を向上に用いることのできる画像堅牢化キット、及びアプリケータを提供することを他の目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる記録物は、支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材により画像が形成されている記録物であって、該多孔質層が、該色材を溶解しない、不揮発性の液体によって充填されている空隙を有することを特徴とするものである。

【0010】

また、本発明にかかる記録物の製造方法は、支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材により画像が形成されている記録物の製造方法であって、

支持体と、該支持体上にインク受容層として設けられた微粒子を含む多孔質層を有する被記録媒体の該多孔質層に色材を付与して、少なくとも該多孔質層の有する微粒子に吸着した色材から形成された画像を得る工程と、

該画像が形成された多孔質層の有する空隙内に該色材を溶解しない不揮発性の液体を充填する工程と  
を有することを特徴とするものである。

#### 【0011】

また、本発明にかかる記録物の画像堅牢性向上方法は、支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着している色材によって画像が形成されている記録物の画像堅牢性向上方法であって、

(i) 該記録物の多孔質層表面に、該色材を溶解しない、不揮発性の液体を供給する工程；及び

(ii) 該工程 (i) で得た記録物の、該液体を供給した面をラビングする工程、

を有することを特徴とするものである。

#### 【0012】

本発明にかかる画像堅牢性の向上方法の他の態様は、支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材によって画像が形成されている記録物の画像堅牢性向上方法であって、

該記録物の多孔質層の有する空隙内に、該色材を溶解しない、不揮発性の液体を充填する工程

を有することを特徴とするものである。

#### 【0013】

本発明にかかる画像堅牢性向上剤は、支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材により画

像が形成されている記録物の該画像の堅牢性向上剤であって、

該色材を溶解しない、不揮発性の液体を含んでいることを特徴とするものである。

【0014】

本発明にかかる画像の堅牢性向上化キットは、支持体表面に、インク受容層としての微粒子を含む多孔質層を備え、少なくとも該微粒子の表面に吸着した色材から画像が形成されている記録物の該画像の堅牢性向上化キットであって、

該色材を溶解しない、不揮発性の液体を含んでいる容器と、該液体を該被記録媒体の多孔質層表面に供給したのちに、該表面をラビングする為の部材とを具備していることを特徴とするものである。

【0015】

本発明にかかるディスペンサは、上記の構成の画像堅牢性向上化剤を含んでいることを特徴とするものである。

【0016】

本発明にかかる画像堅牢化向上剤のアプリケータは、上記構成の画像堅牢性向上化剤を貯蔵する貯蔵部と、該画像堅牢性向上化剤の塗布部材とが一体化され、該貯蔵部内の画像堅牢性向上化剤が塗布部材表面に滲出可能に構成されていることを特徴とするものである。

【0017】

本発明の画像堅牢性向上方法の他の態様は、被記録媒体のインク受容層にインクジェット法により色材を付与して形成した画像の堅牢性を向上させる方法であって、

被記録媒体のインク受容層にインクジェット法により色材を付与して画像を形成する工程と、

該画像が形成されたインク受容層に、常温及び常圧で液体状態である親水性溶剤あるいは親水性色材に対し溶解性を有しない物質のみで構成される溶液を有効成分として含む画像堅牢性向上剤を付与し、該画像堅牢性向上剤を該インク受容層中に含浸させる工程と、

を有することを特徴とするものである。

## 【0018】

そしてかかる構成を採用することによって、コート紙などのインク受容層を備えた被記録媒体に水性インク等により形成した画像の堅牢性、特に $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ やオゾンなどのガスに対する堅牢性を驚異的に向上させることができ、また画像の色味自体にも、より一層の深みを加えることが可能となる。

## 【0019】

本発明にかかる記録物の堅牢性向上剤によって、コート紙に形成した水性インクによるインクジェット法により記録物（プリント物）の色味の改善や耐ガス性の驚異的な向上が観察される理由は以下のようなメカニズムによるものと考えられる。

## 【0020】

図1は、紙などからなる支持体上にインク受容層を備える、いわゆるコート紙の断面構造を模式的に示している。図1において、1000は支持体、1003は、支持体1000に保持されているインク受容層としてのコート層である。コート層1003は、微粒子1005を含む多孔質層として形成されており、微粒子は、結着剤1007によって固定されている。そしてこのようなコート紙に付与されたインク滴は、コート層1003に染み込んでいく過程において、インクに含まれる色材1009が微粒子1005の表面に吸着され、この微粒子に吸着された色材がその位置に固定されることで画像が形成される。

## 【0021】

このようにして記録の為されたコート紙の表面に、図2（a）に示した様に、堅牢性向上化剤1001を供給すると共に、ラビング処理を行うと、向上剤は、コート層1003中の微粒子1005の隙間（空隙）1011を充填していく。向上剤は、非水系の物質であることから、粒子間にトラップされている水性インクの水性媒体を次々と置換していく、粒子表面に吸着している色材の周囲も被覆していく。そして、最終的に図2（b）に示した様に、隙間1011が向上剤1001で充填され、その為に、コート層の微粒子表面に吸着している色材1009は、水分や空気との接触を断たれることとなる。その結果、コート層中の微粒子に吸着している色材が大気中の $\text{SO}_x$ や $\text{NO}_x$ などのガスやそれらを含む水分と接触することを妨げられ、画像

の堅牢性の向上が図られるものと考えられる。また、本発明による画像の堅牢性向上効果と共に得られる色味の改善、印字濃度向上、光沢度の向上の効果は、微粒子と空隙（空気）との屈折率の差によって生じていたコート層表面および内部における光の乱反射が、該空隙が向上化剤で充填されることによって抑制される為であると考えられる。

## 【0022】

なお、特開平9-48180号公報には水性インク印字物をシリコーンオイルなどで被覆することで耐水性を向上させることができることが開示されている。しかし、当該公知資料には、微粒子を含む多孔質層からなるインク受容層を有するコート紙を用いて形成した印字物にかかる保護剤を適用することについては何ら開示されておらず、またその効果についても何ら示唆していない。また、本発明者らの検討によれば、単に印字物を被覆するだけでは、本発明で目的とする画像堅牢性を満足に得ることができなかった。これは、コート層中の間隙が残っている為であると考えられる。このことは、残存間隙に含まれているガス成分を含んだまま記録物の表面が被覆されることになり、逃げ道を失ったガスや水分の作用により、その間隙部分から徐々に画像の劣化が進展していくという現象からも説明できる。本発明による耐ガス性の向上効果も、コート層の粒子に吸着した色材の周囲が保護剤で被覆され、空気や水分から遮断されてしまう為であると考えられる。これは、色材が被覆される程度に十分な保護剤を供給すると共に、ラビング処理等によって、該堅牢化剤を十分にコート層中の間隙に充填する、という作業を経て漸く達成されるものであり、単に被覆するという思想のもとで、為される記録物表面への噴霧や、塗布だけでは、本発明によって得られるような色味の改善や耐ガス性の向上などの効果を確実に享受することは困難である。なお、本発明者らは、本発明による効果が十分に得られている印字物の断面構造をSEMにて観察した。このときに、向上剤の浸透先端が認識できるように、向上剤に可溶な染料で該向上剤を着色した。その結果、保護剤はコート層の全厚み方向に渡り、浸透しており、またコート層の粒子間の間隙は向上剤で充填されていることが確認できた。このことからも、単なる被覆ではなく、コート層の空隙に向上化剤を積極的に充填せしめることの重要性が理解されよう。

## 【0023】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明を図面を用いて詳細に説明する。本発明にかかる画像の堅牢性向上方法は、支持体表面にインク受容層として、微粒子を含む多孔質のコート層を備え、該微粒子の表面には、色材が吸着されて、画像が記録されている記録物の画像堅牢性向上方法であって、該コート層中の間隙を、該色材を溶解しない、不揮発性の液体で充填する工程を有する点を一つの特徴としている。本発明に用い得る各構成要素について以下に説明する。

## 【0024】

## A：画像堅牢性向上剤

本発明にかかる画像堅牢性向上剤としては、画像の形成に用いる色材の種類によって異なるが、ここでは、一例として、現在のインクジェットプリンタの主流である水溶性の染料を含んでいる水性インクで形成された画像の堅牢性を向上させるために好適に用い得る画像堅牢性向上剤について説明する。

## 【0025】

## A-a：シリコーンオイル

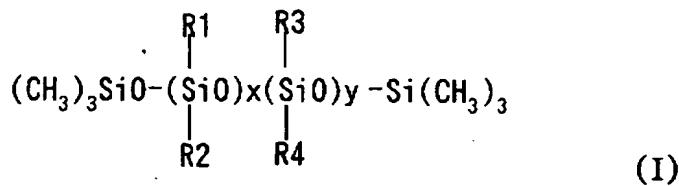
本発明に用いられる画像堅牢性の向上剤としては、常温・常圧で液体状態である、親水性溶剤あるいは親水性色材に対し溶解性を有しない物質であれば特に限定されるものではない。具体的には、例えばシリコーンオイルや脂肪酸エステル等が挙げられる。

## 【0026】

シリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイルに代表されるストレートシリコーンオイルやアルキル基変性シリコーンオイルに代表される有機変性シリコーンオイル等が含まれるが、特には下記構造式（I）で示されるようなシリコーンオイルが好ましい。

## 【0027】

【化27】

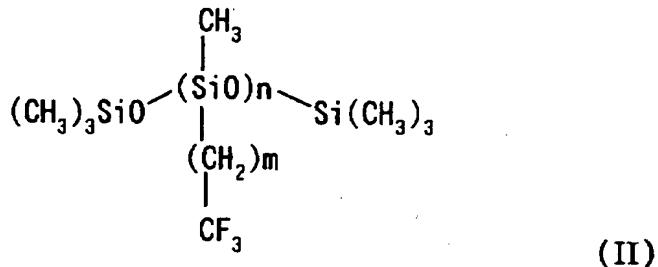


【0028】

上記式(I)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は各々独立してフェニル基、置換若しくは未置換のアルキル基を示す。アルキル基としては、例えば炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、またアルキル基の少なくとも1つの水素原子は、例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）、1級もしくは2級のアミノ基等で置換されていてもよい。また、 $x$ は0または正の整数である。但し、 $x$ と $y$ とが同時に0となることはない。上記式(I)で示されるシリコーンオイルの中でも、特に取り扱い易さ、画像堅牢性向上効果の観点から、ジメチルシリコーンオイル、フッ素化アルキル基を側鎖に有するフッ素変性シリコーンオイル、アルキル基を側鎖に有するアルキル変性シリコーンオイル、1級アミンを側鎖に有するアミノ変性シリコーンオイルが好ましく、特に下記式(II)で示されるようなフッ素変性シリコーンオイルや、下記式(V)で示されるアルキル変性シリコーンオイルが最も好適である。

【0029】

【化28】

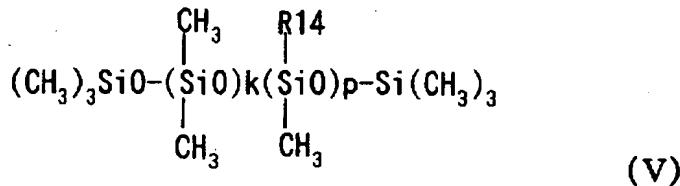


【0030】

上記式(II)中、 $n$ は50～600、 $m$ は1～20の整数である。

【0031】

## 【化29】



## 【0032】

上記式(V)中、R<sup>14</sup>は置換若しくは未置換のアルキル基、k及びpは各々独立して正の整数を表す。ここでアルキル基としては、例えば炭素数(1)～(20)の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、またアルキル基の少なくとも1つの水素原子は、例えばハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、1級もしくは2級アミノ基などで置換されていてもよい。

このような変性シリコーンオイルが、画像の堅牢性向上効果に優れている理由は明らかでないが、本発明者らの知見によれば、コート層中の空隙にこのような変性シリコーンオイルを充填した後の、コート層表面の撥水性が、通常のシリコーンオイルと比較しても高いことから、コート層中の間隙への充填後にコート層内部に水分が侵入することを確実に抑制できる為ではないかと考えられる。

## 【0033】

ここで、画像堅牢性向上剤として、シリコーンオイルを用いる場合、該シリコーンオイルの物性としては、被記録媒体へ塗布された際の裏抜けのし難さ、およびコート層中の間隙への充填、および間隙への定着の観点から、被記録媒体への供給、ラビング工程の環境下における動的粘度(25°C)が50cs～600cs、特には100～400cs、更には200cs～300csであることが好ましい。また常温・常圧で液体であって半乾燥性を有することが好ましいという観点から、沸点が常温で液体である範囲および融点が常温で液体である範囲、被記録媒体中で透明性を確保するという観点から屈折率(25°C)が1.3～1.5、被記録媒体のインク受容層へのスムーズな浸透および定着性という観点から比重が0.95～1.4の範囲が最も好ましい。

## 【0034】

また、当該液体として、シリコーンオイルを用いた場合の他の効果の一つとし

て、インク受容層表面の光沢感を向上させることができ、視覚的により高品位な記録物を得られることが挙げられる。

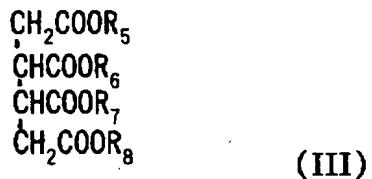
## 【0035】

A-b: ヒンダードアミン化合物

画像堅牢性向上剤として用い得る他の化合物として、下記式(III)で示されるようなヒンダードアミンが挙げられる。

## 【0036】

## 【化30】

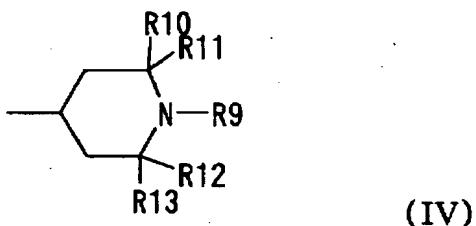


## 【0037】

上記式(III)中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>の少なくとも1つは下記式(IV)で示される基であり、他は水素原子、または炭素数1～20のアルキル基である。

## 【0038】

## 【化31】



## 【0039】

上記式(IV)中、R<sup>9</sup>はHまたはメチル基、R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>は各々独立に、Hまたは炭素数1～3のアルキル基である。そして上記式(IV)中、R<sup>9</sup>がメチル基のものは、液体であり、画像を記録済の被記録媒体への供給とインク受容層中の間隙への充填処理を考慮したときの作業性や間隙への確実な充填を考慮した場合には好ましいものである。また、作業性の改善及び/又は間隙への確実な充填の為に、このようなヒンダードアミンを、インクや色材に対して非相溶性の溶剤で希釈し

てもよい。なお、ヒンダードアミンをインク受容層間隙に充填することで、画像堅牢性が向上する理由は明らかでないものの、その機構は、上記のシリコーンオイルの場合とは異なり、インク受容層中の微粒子に吸着している色材分子の周囲を嵩高いヒンダードアミンが取り囲むことで、色材が化学的なアタックを受けにくくなる為であると考えられる。インクジェット用被記録媒体の分野において、インク受容層中にヒンダードアミンを含有させることは知られているものの、画像が形成された後の被記録媒体に対して、ヒンダードアミン化合物を含み、色材を溶解させず、且つ不揮発性の液体を供給し、インク受容層中の間隙を、該液体で純化することは、これまで知られておらず、またそれによって得られる画像堅牢化の効果は、予めインク受容層中にヒンダードアミン化合物を添加しておいた場合のそれを比較しても顕著な差異がある。

## 【0040】

ところで、このヒンダードアミン化合物は、液体のものであれば、そのまま被記録媒体に適用してもよいが、先に説明したシリコーンオイルに溶解、分散もくは溶解及び分散させてもよく、その場合に得られる画像の堅牢性向上の効果は特に優れている。これは、シリコーンオイルによる、空気や水分からの色材の遮断効果と、ヒンダードアミン化合物の嵩高さによる化学物質の色材のアタックを抑止する効果の双方が相乗的に効いているものと推測される。また、シリコーンオイルとの併用系は、間隙への充填処理の作業性の観点からも好ましい態様である。

## 【0041】

更に、シリコーンオイルを併用することで、ヒンダードアミン化合物を用いた場合には得られないインク受容層表面の光沢感も出すことができ、視覚的にも更に好ましい記録物を得ることができる。

## 【0042】

## A-c：脂肪酸エステル

本発明にかかる堅牢性向上剤に用い得る他の材料である、脂肪酸エステルとしては、炭素数が8個から18個の飽和脂肪酸のエステルが好ましく。その中でも取り扱い易さ、画像堅牢性向上効果の観点から、カプリル酸、カプリン酸、ラウ

リン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸のネオペンチルポリオールに代表される嵩高いポリオール類とのエステル類が好ましく、特に炭素数8個と10個の飽和脂肪酸のトリメチロールプロパノールとのエステル類が最も好適である。

## 【0043】

また、本発明の画像堅牢性向上剤に好適に使用される脂肪酸エステル類の物性としてはインクジェット用被記録媒体へ塗布された際の裏抜けおよびインク受容層中への定着の観点より粘度(25°C)が50cs~600cs好ましくは100~400cs、最も好適なのは200cs~300cs、常温・常圧で液体であって半乾燥性を有しなければならないという観点から沸点が常温で液体の範囲および融点が常温で液体の範囲、のものが最も好適である。

## 【0044】

本発明に使用される画像堅牢性向上剤には必要に応じて上述した有効成分としての液体を1種、お互いに親和性があり相乗効果が期待できる場合には2種以上を混合使用しても良い。この場合、シリコーンオイルと飽和脂肪酸エステルの混合物のようにお互いの属性が異なっていても良い。また、有効成分の液体に可溶あるいは分散が可能である各種の添加剤を含有させ画像堅牢性向上特性を向上させることができる。この場合、上述の画像堅牢性向上剤の有効成分としての液体が、これらの添加剤の溶媒あるいは分散媒として機能する。このような添加剤を含む画像堅牢性向上剤の組成としては、添加剤の溶媒あるいは分散媒として、上述した有効成分としての液体のみを用いたものが特に好ましい。

## 【0045】

この添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、ラジカル消光剤、紫外線吸収剤、香料、艶出し剤、殺菌剤、殺虫剤等の薬効を有する薬剤の少なくとも1種類を含有させることが可能である。この中で酸化防止剤、光安定剤としてはヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類、ビタミン類、ラジカル消光剤としては安定ラジカル類、紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール類、ベンゾフェノン系が好ましく、香料、艶出し剤、殺菌剤、殺虫剤等の薬効を有する薬剤は更なる機能付加の為に適宜添加される。また、画像堅牢性向上剤中におけるこれら化合物

の溶解性が不充分の場合や、大粒子状態で分散されてしまうと塗布後に画像品位および効果の低下を招くことから、常温・常圧で液体状態であって比重が上述した主成分であるシリコーンオイル、脂肪酸エステルとほぼ等しくなる物質、あるいは完全に溶解可能な物質が最も好適である。その中でも本発明においてはテトラカルボン酸のエステルタイプとなっているヒンダードアミン系化合物、ヒンダードアミン部位を有するポリグリセリンエステル、ヒンダードアミン部位を有する飽和脂肪酸エステル、ヒンダードアミン部位を有するオルガノポリシロキサンがシリコーンオイルあるいは飽和脂肪酸エステルへの添加および単独使用に好適である。これら添加剤をシリコーンオイル、飽和脂肪酸エステルと混合使用する場合に好ましい配合割合はシリコーンオイルまたは飽和脂肪酸エステル：ヒンダードアミン=100：1～1：100であり、特に9：1～5：5がより好適である。

## 【0046】

## B：被記録媒体

本発明に用い得る被記録媒体としては、インクを付着して記録を行う被記録媒体であればいずれのものでも使用することができる。しかし、本発明では被記録媒体にシリコーンオイル類、脂肪酸エステル類等の耐光性向上剤を含浸させるため、裏抜けしない媒体であることが好ましい。本発明は、染料や顔料などの色材をインク受容層内の多孔質構造を形成する微粒子に吸着させて、少なくともこの吸着した微粒子から画像が形成される被記録媒体に適用され、インクジェット法を利用する場合に特に好適である。このようなインクジェット用の被記録媒体としては支持体上のインク受容層に形成された空隙によりインクを吸収するいわゆる吸収タイプであることが好ましい。吸収タイプのインク受容層は、微粒子を主体とし、必要に応じて、バインダーやその他の添加剤を含有する多孔質層として構成される。微粒子の例としては、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナあるいはアルミナ水和物等の酸化アルミニウム、珪藻土、酸化チタン、ハイドロタルサイト、酸化亜鉛等の無機顔料や尿素ホルマリン樹脂、エチレン樹脂、スチレン樹脂等の有機顔料が挙げられ、これらの1種以上が使用される。バインダーとして好適に使用されているものには水溶性高分子やラテッ

クスを挙げることができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロオイルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが使用され、必要に応じて2種以上を組み合せて用いることができる。その他、添加剤を使用することもでき、例えば、必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などが使用される。

## 【0047】

特に、本発明にかかる堅牢性向上方法に好適な被記録媒体は、上述の微粒子として、平均粒子径が1μm以下の微粒子を主体として、インク受容層を形成したものが好ましい。上記の微粒子として、特に好ましいものは、例えばシリカまたは酸化アルミニウム微粒子等が挙げられる。酸化アルミニウム微粒子、シリカにおいて特に効果的な理由としては以下の様に考えられる。即ち、酸化アルミニウム微粒子、シリカに吸着された色材は、NO<sub>X</sub>、SO<sub>X</sub>、オゾン等のガスによる色材の褪色を受け易いことが判ったが、これらの粒子はガスを引き寄せやすく、色材の近傍にガスが存在することになり色材が褪色し易くなるためと思われる。シリカ微粒子として好ましいものは、コロイダルシリカに代表されるシリカ微粒子である。コロイダルシリカ自体も市場より入手可能なものであるが、特に好ましいものとして、例えば特許第2803134号、同2881847号公報に掲載されたものを挙げることができる。酸化アルミニウム微粒子として好ましいものとしては、アルミナ水和物微粒子を挙げることができる。このようなアルミナ系顔料の一つとして下記一般式(VI)により表されるアルミナ水和物を好適なものとして挙げることができる。

## 【0048】

## 【化32】



## 【0049】

上記式(VI)中、nは1、2または3の整数のいずれかを表し、mは0~10、好ましくは0~5の値を表す。但し、mとnは同時に0にはならない。mH<sub>2</sub>Oは、多くの場合mH<sub>2</sub>O結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相をも表すものである為、mは整数または整数でない値を取ることもできる。またこの種の材料を加熱するとmは0の値に達することがありうる。アルミナ水和物は一般的には、米国特許第4242271号、米国特許第4202870号に記載されているようなアルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解のような、また特公昭57-44605号公報に記載されているアルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸ナトリウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法などの公知の方法で製造されたものを使用したものが好適である。

## 【0050】

更に、これらのアルミナ水和物を使用したインクジェット用被記録媒体は、本発明のインクジェット記録画像の堅牢性向上方法に使用される画像堅牢性向上剤との親和性、吸収性、定着性が優れる上、前述したような写真画質を実現するために必要とされる透明性、光沢、染料等、記録液中色材の定着性等の特性が得られることより、本発明を適用するのには最も好適である。本発明を適用するインクジェット用被記録媒体の微粒子と前記のバインダーの混合比は、重量比で、好ましくは1:1~100:1の範囲にあることが好ましい。バインダーの量を上記範囲とすることで、インク受容層への画像堅牢性向上剤の含浸に最適な細孔容積の維持が可能となる。酸化アルミニウム微粒子またはシリカ微粒子のインク受容層中の好ましい含有量としては、50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、更に好ましくは、80重量%以上であり、99重量%以下であることが最も好適である。インク受容層の塗工量としては、画像堅牢性向上剤の含浸性を良好とするために乾燥固形分換算で10g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、10~3

0 g/m<sup>2</sup>が最も好適である。

## 【0051】

被記録媒体の支持体としては、特段の制限がなく、上記したような微粒子を含むインク受容層の形成が可能であって、且つインクジェットプリンタ等の搬送機構によって搬送可能な剛度を与えるものであれば、いずれのものでも使用できる。そして、少なくともインク受容層が形成される側の面に、適度なサイジングを施した紙や、纖維状の基材の上に例えば硫酸バリウム等の無機顔料等をバインダーと共に塗工して形成した緻密な多孔性の層（いわゆる、パライタ層）を表面を有するもの（例えばパライタ紙等）は、支持体として特に好適に用いることができる。即ち、このような支持体を用いた場合、前述した堅牢性向上処理を施した記録物を、高温・高湿環境下に長時間放置したような場合であっても、記録物表面への向上化剤の染み出しなどによる表面のべたつきなどが生じることを極めて有効に抑制でき、保管性においても極めて優れた記録物とすることができます。支持体として、少なくともインク受容層が形成されている側の表面に緻密な多孔性層を有しているものを用いた場合に上記したような効果を得られる理由は、明らかでないが、本発明にかかる画像堅牢性向上は、先に説明したように、画像堅牢性向上剤をインク受容層中の間隙に充填せしめることによって達成されるものであることを考慮すると、インク受容層中の間隙への堅牢性向上剤の充填処理の為に供給された堅牢性向上剤が、緻密で透気度の低いパライタ層を通り抜け難い為、堅牢性向上剤による間隙の充填が確実に行われることと、インク受容層中の間隙に存在している空気や水分が、図3に模式的に示した様に、堅牢性向上剤の間隙への充填処理に伴って、パライタ層に移行し、或いは吸着されて、インク受容層中への空気や水分の残留することを抑制もしくは防止することができる為であると考えられる。

## 【0052】

この推測は、支持体として、透気性や吸水性の全くない、プラスチックシート製の支持体上にインク受容層を設けてなる被記録媒体を用いて、本発明にかかる画像堅牢性向上方法を施したときには、所期の効果は得られるものの、その記録物を高温、高湿条件下に保存したような場合に、堅牢性向上剤の、インク受容層

表面への滲み出しが観察されるという実験事実からも裏付けられるものである。本発明に適用できる被記録媒体としては、表層に多孔質層を有している形態としては、基材上に多孔質のインク受容層を形成したものに限らず、アルマイト等も使用できる。

## 【0053】

## (画像堅牢性向上方法)

本発明にかかる画像堅牢性向上方法の一実施態様としては、先に述べたように、支持体上に微粒子を含有しているインク受容層を備え、該インク受容層への水性インク或いは水性インク滴の付与によって、該微粒子の表面に色材が吸着し、それによって文字や絵等の画像が記録されている記録シートの、該インク受容層表面に、前記した堅牢性向上剤を供給し、その後にラビング処理を行う方法が挙げられる。ここで、向上剤は、記録シートの画像記録部分にのみ供給し、塗り込んでもよいが、記録シートの全面に塗りこむことが最も好ましい。これによってインク受容層中の色材が、 $\text{NO}_X$ や $\text{SO}_X$ やオゾン等のガスによって攻撃されることをより確実に抑制することができる。

## 【0054】

また、向上剤の供給量は、塗りこみの手間等を考慮すると、インク受容層の空隙度を考慮し、空隙が完全に充填される量と、塗布部材への吸収分などを考慮した量とするのが適当である。このような量の向上剤を供給し、塗り込むことで、インク受容層の空隙はほぼ確実にシリコーンオイルで充填することができる。このような方法は、例えば、図5に示した様に、適当量の向上化剤をインク受容層表面に一定量を供給可能な機能5001（スプレーやポンプなど）を備えた容器5003（ディスペンサー等）に該向上化剤を含むものとラビング用の部材とがセットとなった画像堅牢性向上化キットを用いることで実現可能である。

## 【0055】

また画像堅牢性向上方法の他の実施態様としては、図4(a)及び(b)に示した様な、堅牢性向上剤を含んでいる画像堅牢性向上化剤貯蔵部4001と、該向上化剤の塗布部材4002とが一体化され、該貯蔵部内の向上化剤が該塗布部材表面に滲出可能に構成されているアプリケータを用いて、向上化剤の供給とラビング

処理とを同時に行うようにしてもよい。尚、塗布部材4002の向上剤が少なくなってきた場合に、画像堅牢性向上化剤貯蔵部4001に圧力をかけることにより、塗布部材に該向上剤がしみような構成であっても良い。

## 【0056】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明する。

## 実施例1～12、比較例1～4

## (画像堅牢性向上剤の調製)

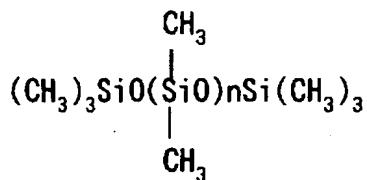
画像堅牢性向上剤の調製は、主成分であるシリコーンオイルおよび飽和脂肪酸エステル、と常温で液体状態のヒンダードアミン化合物を表1に示した割合で混合することによって実施例1～12の画像堅牢性向上化剤及び比較例2～4の化合物を調製した。

グループA. 主成分であるシリコーンオイル、飽和脂肪酸エステル

A-1. ジメチルシリコーンオイル SH200 (東レ・ダウコーニングシリコーン社製)

## 【0057】

## 【化33】

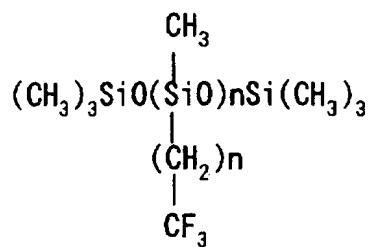


## 【0058】

A-2. フッ素変性シリコーンオイル FS1265 (東レ・ダウコーニングシリコーン社製)

## 【0059】

## 【化34】

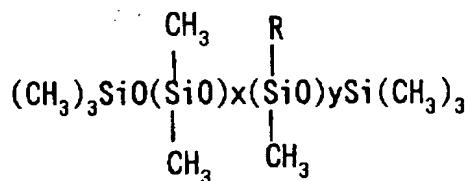


## 【0060】

A-3. アルキル変性シリコーンオイル SF 8416 (東レ・ダウコーンングシリコーン社製)

## 【0061】

## 【化35】



## 【0062】

A-4. ネオペンチルポリオールの飽和脂肪酸エステル

商品名: ユニスター H-334R (日本油脂社製)

A-5. ネオペンチルポリオールの飽和脂肪酸エステル

商品名: ユニスター C-3371A (日本油脂社製)

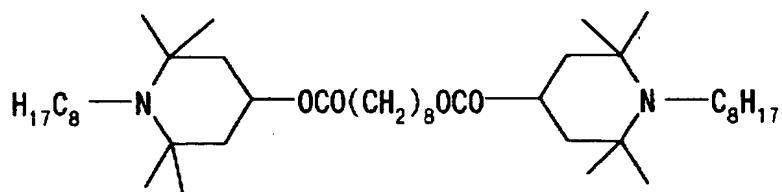
)

グループB. 常温で液体のヒンダードアミン化合物

B-1. 商品名: TINUVIN 123 (チバガイギー社製)

## 【0063】

## 【化36】

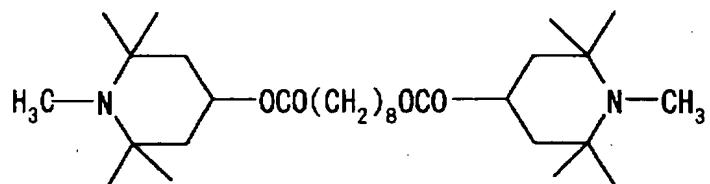


【0064】

B-2. 商品名: TINUVIN 292 (チバガイギー社製)

【0065】

【化37】



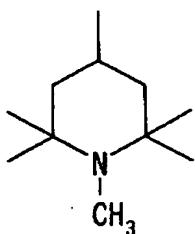
【0066】

B-3. 商品名: アデカスタブ LA-62 (旭電化工業株式会社)

この化合物は、前記式 (I I I) で示される構造を有し、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>の少なくとも1つが下記の構造の基であり、他はC<sub>13</sub>H<sub>27</sub>～である：

【0067】

【化38】



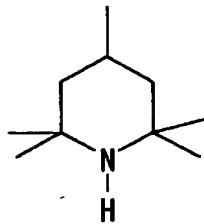
【0068】

B-4. 商品名: アデカスタブ LA-67 (旭電化工業株式会社)。

この化合物は、前記式 (III) の構造を有し、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>のいずれかが下記の構造を有する基であり、他はC<sub>13</sub>H<sub>27</sub>～である：

【0069】

【化39】



【0070】

&lt;被記録媒体の製造例&gt;

塩化アルミニウムの4重量%溶液中にアルミン酸ソーダを加えpHを4に調整した。その後、攪拌をしながら90℃まで昇温し、しばらく攪拌を行なった。その後、再びアルミン酸ソーダを加えてpHを10に調整し、その温度を保持しながら40時間熟成反応を行なった。その後、室温に戻し、pHを7~8に調整した。この分散液に対して脱塩処理を行い、その後酢酸により解膠処理を行なってコロイダルソルを得た。このアルミナ水和物のコロイダルソルを濃縮して17重量%の溶液を得た。ポリビニルアルコール PVA117（商品名：クラレ社製）を純水に溶解して9重量%の溶液を得た。上記アルミナ水和物のコロイダルソルとポリビニルアルコール溶液を、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分が重量比で10:1になるように混合攪拌して、分散液を得た。

【0071】

この分散液をバライタ層を有する基材（ベック平滑度420秒、白色度89%）のバライタ層上にダイコートにより乾燥厚30g/m<sup>2</sup>で塗工した。この時の基材は、秤量150g/m<sup>2</sup>、ステキヒトサイズ度200秒の纖維状基材上に、硫酸バリウム100重量部に対しゼラチン10重量部からなるバライタ組成物を乾燥重量30g/m<sup>2</sup>となるように塗工し、カレンダー処理を行ったものである。このようにしてバライタ層を有する基材上にインク受容層を持つ被記録媒体を作成した。この被記録媒体のインク受容層表面にリウエットキャストコーティングを用いて、熱湯を用いたリウエットキャスト処理を行い被記録媒体を得た。

## &lt;記録物の作成、及び堅牢化処理&gt;

上記で作成した被記録媒体に、下記の方法で画像を記録した記録物を作成し、その記録物に対して、実施例1～12の画像堅牢性向上化剤及び比較例2～4の化合物を用いて、下記の方法①～③に従って各種の画像堅牢性試験を行なった。また、何も処理しなかった記録物については、比較例1として同様に評価を行った。

## 【0072】

インクジェット方式を用いたフォト用プリンタ（商品名：BJ-F870 キヤノン製）を用いて、上記で得た被記録媒体の記録面に、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、コンポジットブラック、葉緑色、肌色、空色の各色について、100%、80%、60%、40%、20%及び10%の各濃度のベタパッチを印字して記録物を作成した。次いで、この記録物のインク受容層表面に、126mm×89mmの面積あたり約0.5gの量の割合で、上述した種々の画像堅牢性向上剤、及び比較例2～4の化合物を付与し、天然コットン素材のラビング部材で画像全面に亘ってラビング処理を行って、実施例1～12、及び比較例1～4の記録物を得た。そして各記録物について、各色O.Dが約1.0のパッチを選んで、以下の画像堅牢性試験に用いた。

・耐光性および耐ガス性の評価方法：上記の記録物の試験前の画像濃度と試験後の画像濃度とを分光光度計・スペクトリノ（グレタグマクベス社製）を用いて測定した。耐光性および耐ガス性評価は、以下に記述する判定基準に基づき判定し、結果は第1表に示した。

## ・試験方法

## ①耐光性試験1

以下の試験条件に従って、キセノンフェードメーターを用いて、耐光暴露試験を行なった。本試験は、室内における窓越し太陽光の影響を考慮した画像堅牢性試験である。

## 試験条件：

照射光量：70k lux

試験時間：100時間

試験槽内温湿度条件：24℃・60%RH

フィルタ：（アウター）ソーダライム、（インナー）ボロシリケート

耐光性評価：

ISO10977(1993)の基準を参考に耐光暴露試験後の濃度残存率データより耐光性を以下の様に評価した。

【0073】

A：濃度残存率90%以上であり、かつコンポジットカラーにおいては各構成色の濃度残存率の差が5%以内のもの

B：濃度残存率80%～89%であり、かつコンポジットカラーにおいては各構成色の濃度残存率の差が10%以内のもの

C：濃度残存率80%未満のもの、あるいはコンポジットカラーにおいては各構成色の差が15%以上のもの

②耐光性試験2

以下の試験条件に従って、蛍光灯耐光性試験機を用いて、耐光暴露試験を行なった。本試験は、室内における蛍光灯光の影響を考慮した画像堅牢性試験である。

試験条件：

照射光量：70k lux 試験時間：240時間

試験層内温湿度条件：24°C・60%RH

フィルタ：ソーダライム

耐光性評価：

ISO10977(1993)の基準を参考に耐光暴露試験後の濃度残存率データより耐光性を以下の様に評価した。

【0074】

A：濃度残存率90%以上であり、かつコンポジットカラーにおいては各構成色の濃度残存率の差が5%以内のもの

B：濃度残存率80%～89%であり、かつコンポジットカラーにおいては各構成色の濃度残存率の差が10%以内のもの

C：濃度残存率80%未満のもの、あるいはコンポジットカラーにおいては各構成色の差が15%以上のもの

## ③耐ガス性試験

以下の試験条件 (ANSI/ISA-S71.04-1985) に従って、ガス腐食試験機を用いて、ガス暴露試験を行なった。本試験は、室内における各種のガスの影響を考慮した画像堅牢性試験である。

## 試験条件：

暴露ガス組成:  $H_2S$  10 ppm;  $SO_2$  100 ppm;  $NO_2$  125 ppm  
 $Cl_2$  2 ppm;  $O_3$  25 ppm。

試験時間: 168時間

試験層内温湿度条件: 30°C・80%RH

## 耐ガス性評価：

耐光暴露試験後の濃度残存率データと目視判定により耐ガス性を以下の様に評価した。

## 【0075】

A : 濃度残存率 90%以上であり、試験前と比較して色調に変化が認められないもの

B : 濃度残存率 90%~70%であり、試験前と比較して色調がわずかに変化しているもの

C : 濃度残存率 70%未満のもの、試験前と比較して明らかに別の色調となっているもの

## ・堅牢性試験2：黄変試験

## ・試験方法及び評価方法

未印字の被記録媒体に対して、実施例1~12の向上剤、比較例2~4の化合物の各々を上記と同様にして付与し、ラビング処理して実施例1~12、比較例2~4のサンプルを調製し、比較例1としての未処理のサンプルを加えて、以下の環境の中に各サンプルを放置し、試験前後の記録面の色味を比較した。結果は、第1表に示した。

## 試験条件：

試験層温湿度条件: 50°C、80%RH 試験時間: 240時間

## 【0076】

【表1】

	主成分(シリコーンオイル、 飽和脂肪酸エステル)				ヒンダードアミン化合物				比較例	画像堅牢性評価結果			黄変	
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4	①キセノン 耐光性	②螢光灯 耐光性	③耐ガス性		
実施例	1 100%	2 90%	3 100%	4 90%	5 100%	6 90%	7 100%	8 90%	9 100%	10 90%	11 100%	12 90%		変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず 変化せず
														変化せず 黄変発生 黄変発生 黄変発生
比較例	1													未実施 ガチオン樹脂溶液 アクリル樹脂溶液 ステレン樹脂溶液
	2													
	3													
	4													

表1

【0077】

## ④光沢度試験

新たに実施例1の記録物（100%ベタパッチ）と比較例1の記録物（100%ベタパッチ）を調製し、これらを常温で24時間保存した後の各々の画像の光沢度をJIS-Z-8741に規定される方法で測定した。その結果を以下に示す。

【0078】

【表2】

表2

	実施例1	比較例1
20°光沢度	73.1	29.0
75°光沢度	95.4	72.9

【0079】

⑤新たに実施例1の記録物（100%ベタパッチ）と比較例1の記録物（100%ベタパッチ）を調製し、常温で24時間保存した後の、各々の画像の濃度をグレタグスペクトロイノ（グレタグマクベス製）で測定した。その結果を以下に示す。

【0080】

【表3】

表3

		実施例1	比較例1
印字濃度	ブラック	2.45	1.98
	シアン	2.79	2.28
	マゼンタ	2.56	1.98
	イエロー	2.15	1.80

【0081】

## 【発明の効果】

本発明の画像堅牢性向上剤および画像堅牢性向上方法はインクジェット記録画

像の堅牢性向上に優れており、特に、インクジェット記録画像を家庭やオフィス等の通常の室内環境の中で展示する用途に使用しても画像の褪色を劇的に防止することができる。又、本発明は、銀塩系写真並みの質感、画質を有する記録画像の記録品位を低下させることなく画像堅牢性を向上することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に用いられる被記録媒体の断面構造を模式的に示す概略断面図である。

【図2】

本発明にかかる画像堅牢性の向上方法の概略説明図であり、(a)はインク受容層上に堅牢性向上剤を付与した状態を示す概略断面図、(b)はインク受容層中の間隙に向上剤が充填された状態を示す概略断面図である。

【図3】

被記録媒体の支持体として、インク受容層側の表面に緻密な多孔質層があるもの用いたときの、インク受容層中の水分子の挙動の説明図である。

【図4】

本発明にかかるアプリケータの一実施態様である。(a)は、使用時の形態を示す概略斜視図であり、(b)は収納や携帯に適する、塗布部が蓋で保護された形態を示す概略斜視図である。

【図5】

本発明にかかるアトマイザの概略断面図である。

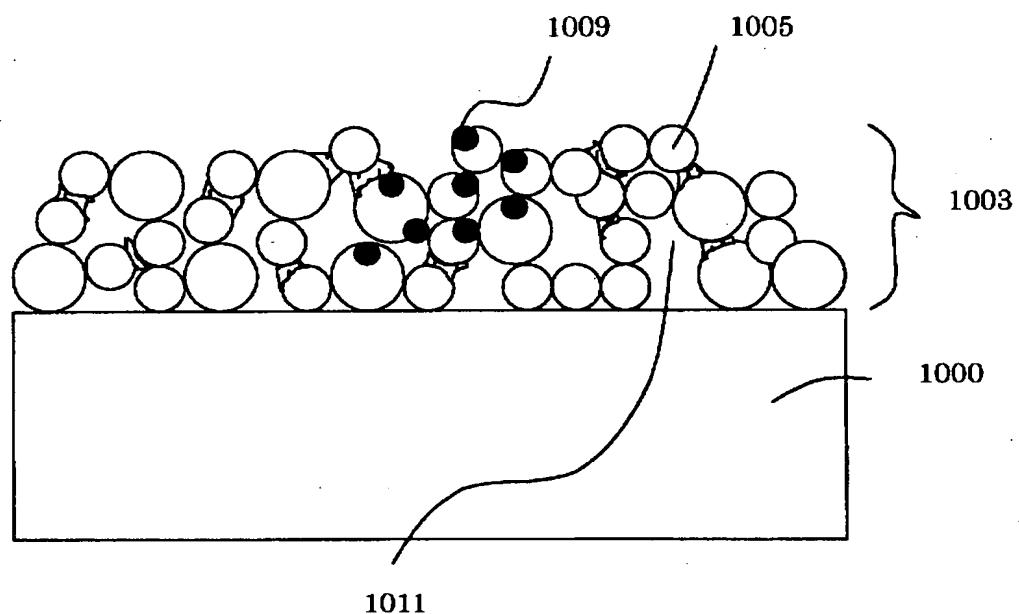
【符号の説明】

1000	支持体
1001	画像堅牢性向上剤
1003	インク受容層
1005	微粒子
1007	接着剤
1009	色材
1011	インク受容層中の間隙
1301	緻密な多孔質層

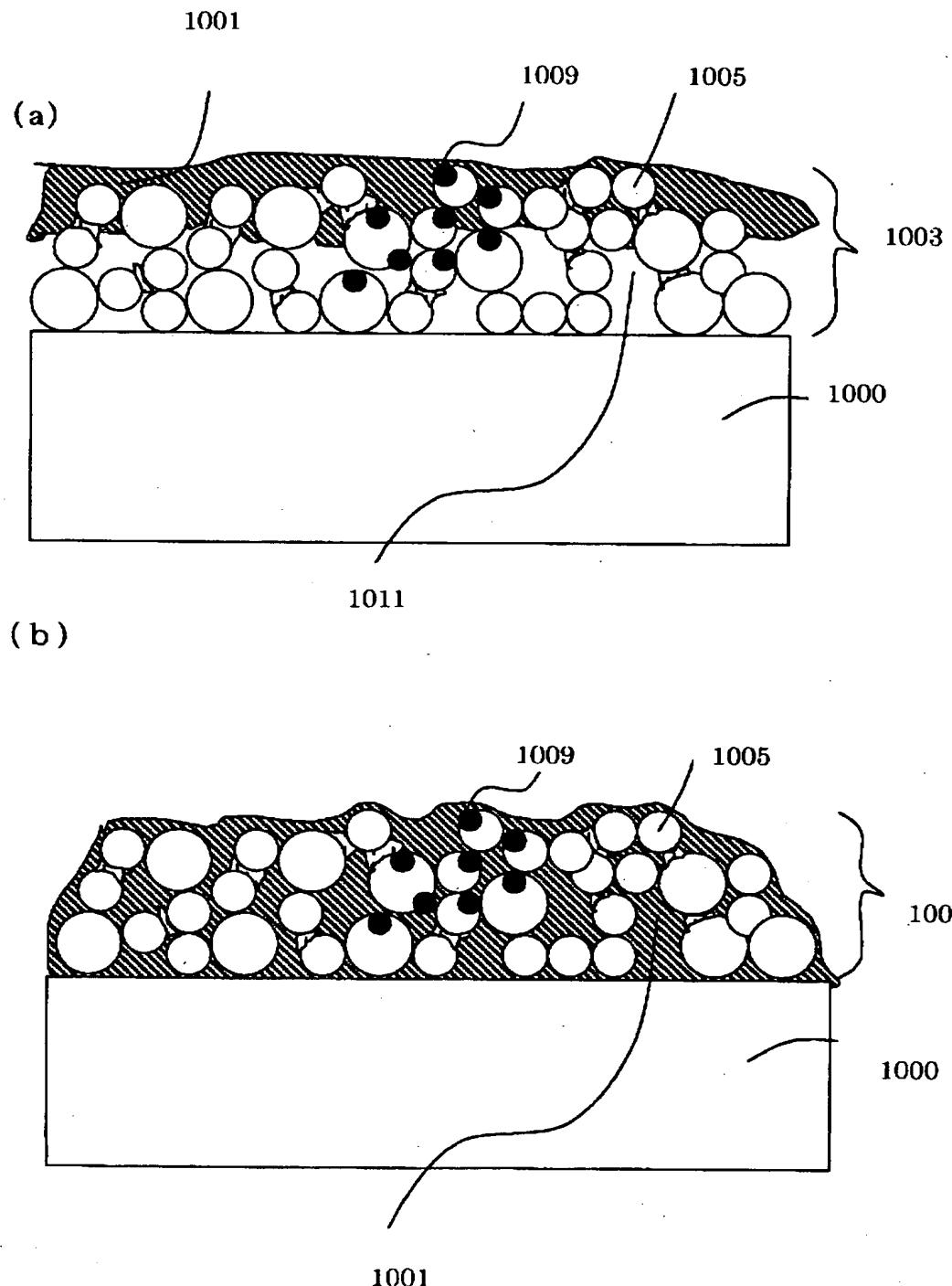
- 4001 画像堅牢性向上剤貯蔵部
- 4002 画像堅牢性向上剤塗布部
- 4003 蓋
- 5001 ディスペンス手段（スプレー部）
- 5003 画像堅牢性向上化剤貯蔵部

【書類名】 図面

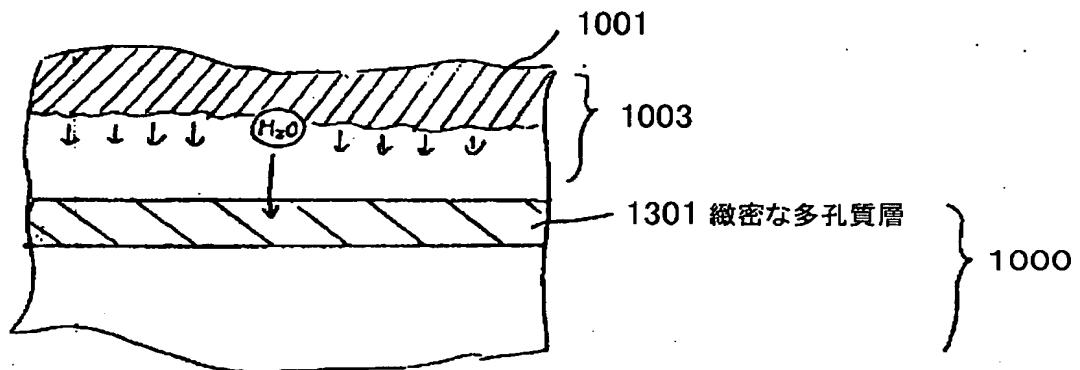
【図1】



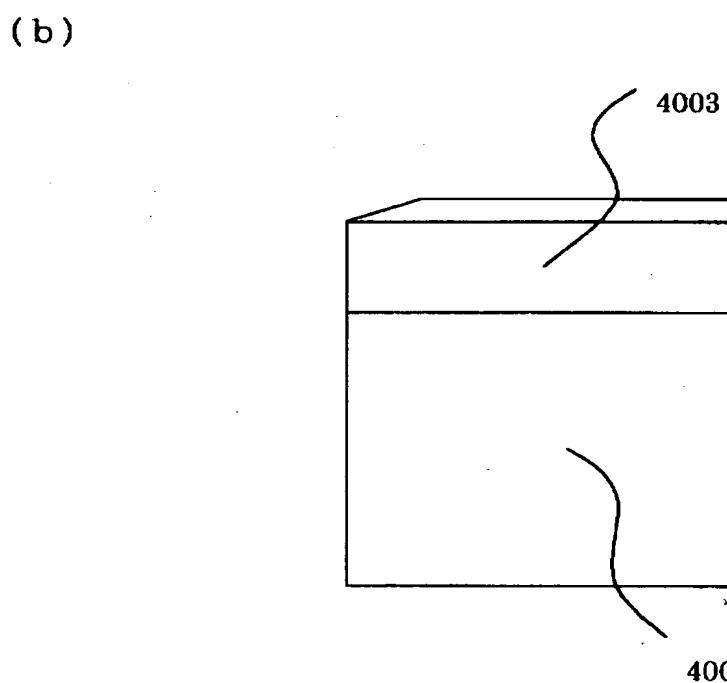
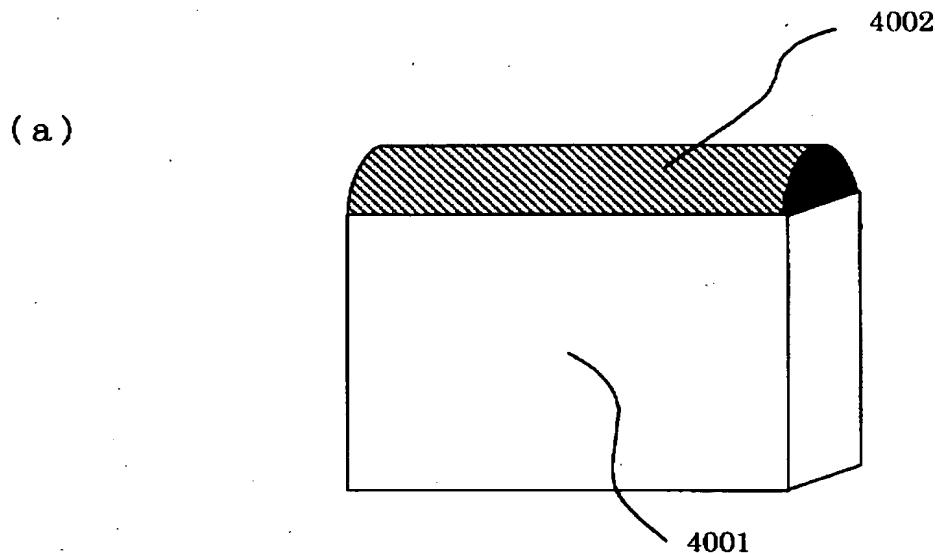
【図2】



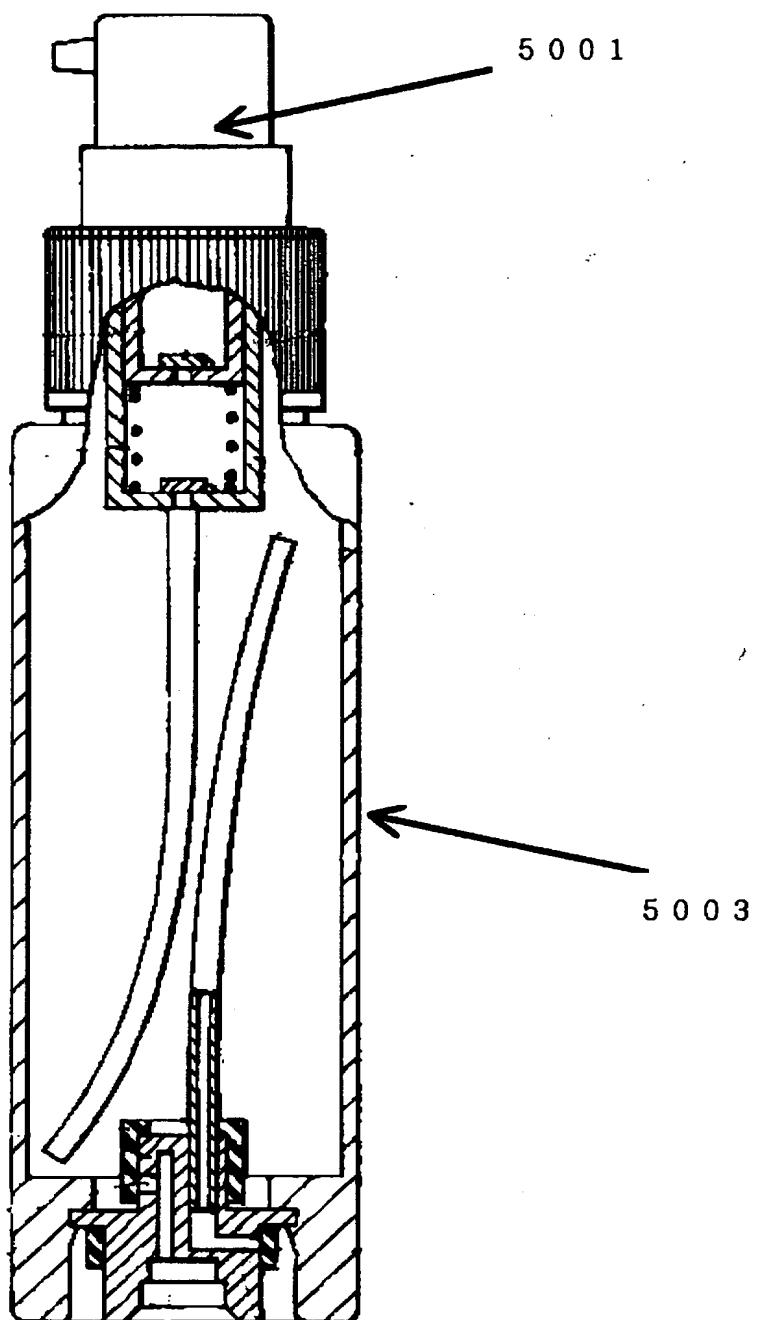
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】インクジェット記録方式などのインクを被記録媒体に付着させて記録を行う記録方式を用いて形成された記録物に好適に使用でき、画像濃度、色調、解像度等の画像品位を低下させることなしに堅牢性が向上してなる記録物を提供する。

【解決手段】支持体表面にインク受容層として、微粒子を含む第1の多孔質層を備え、該微粒子の表面に、色材が吸着されて、画像が形成されている記録物であって、該多孔質層中の空隙は、該色材を溶解しない、不揮発性の液体によって充填されていることを特徴とする記録物。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社